

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(12) PATENT PUBLICATION GAZETTE (A)

(19) Patent Office of Japan

(11) Patent Publication No.:

58 - 176871

(24) Publication Date: 10/17/1983

(51) Int. Cl.⁵

Classification

Internal Process No.

H 01 M 4 / 42

2117 - 5H

Number of Inventions: 1

Examination Status: Unclaimed

(3 Total Pages)

(54) Alkaline - Zinc Storage Battery

(72) Inventor: Shuzo Murakami

Sanyo Electric Co., Ltd.

(21) Application No.: 57 - 60146

2 - 18 Keihanhondori, Moriguchi-shi,
Osaka

(22) Application Date: 4/9/1982

(71) Applicant:

Sanyo Electric Co., Ltd.

2 - 18 Keihanhondori, Moriguchi-shi,
Osaka

(72) Inventor: Sanehiro Furukawa

Sanyo Electric Co., Ltd.

2 - 18 Keihanhondori, Moriguchi-shi,
Osaka

(74) Representative:

Shizuo Sano, Patent Attorney

Specifications

1. Title of Invention

Alkaline - Zinc Storage Battery

2. Scope of Claims

(1) An alkaline - zinc storage battery with a zinc electrode consisting mainly of zinc and zinc oxide, wherein the zinc electrode contains additives made up of the oxides or hydroxides of cadmium and tin at 2 to 15% by weight.

(2) The alkaline - zinc storage battery disclosed in Claim 1 wherein the compounding ratio for the oxide or hydroxide of tin and the oxide or hydroxide of cadmium is between 1/6 and 10.

3. Detailed Description of Invention

The present invention is related to alkaline - zinc storage batteries which use zinc as the active material of the negative electrodes therein, such as nickel - zinc storage batteries, silver - zinc storage batteries, or the like.

The zinc that is used as the active material in negative electrodes is highly beneficial because it possesses a high energy density per weight unit and is inexpensive. Nevertheless at the time of discharge, zinc is released into the alkaline electrolyte and becomes zinc ion, and when the zinc ion is charged it electro crystallizes in a dendritic or spongy form on the surface of the zinc electrode. Repeated charges separate the

electro crystallized zinc from the electrode to produce internal short circuits which shorten the cycle life of the battery.

Additions of numerous metals and oxides to the active material or the electrolyte have been proposed in an effort to extend the cycle life of batteries. One of these is cadmium. Cadmium has a high hydrogen overvoltage and has an oxidation reduction position greater than zinc, and as such not only inhibits the formation of dendritic zinc crystals but also works as an electrically conductive material. This makes it a highly desirable additive.

Nevertheless, over the long term, the charge and discharge reactions form a non-dynamic thin film over the surface of the active zinc material, making more difficult for the charging and discharging reactions to go on. A detailed look into this non-dynamic thin film shows that large amounts of cadmium exist in this layer. As the result of the charge and discharge reactions over the long term, the cadmium becomes involved in the reactions and gradually pushes onto and is highly concentrated on the surface of the zinc electrode, thereby causing electro crystallization. This inhibits the internal diffusion of the electrolyte, and invites electrolyte to collect on the surface of the zinc electrode, which in turn is believed to form the non-dynamic thin film.

The present invention takes into consideration the foregoing issues, and extends the cycle life of an alkaline - zinc storage battery by providing a zinc electrode comprising mainly of zinc and zinc oxide, which has the oxide or hydroxide of cadmium or the oxide or hydroxide of tin added thereto in order to reduce the ill effects of cadmium additives, and by discovering the optimal compounding ratio for the additives included in the zinc electrode.

The inventors of the present invention prepared a plurality of test batteries (a) through (h) under the following conditions.

Water is added to a powder mixture consisting of X% by weight zinc oxide powder, 10% by weight zinc powder, Y% by weight cadmium oxide and Z% by weight tin oxide as additives, and 5% by weight fluorine resin powder as a binding agent. This mixture is stirred, formed into a sheet using a roller, and a conductive member consisting of copper or the like is adhered to the surface thereof. The mixture is then vacuum molded and desiccated to produce a zinc electrode.

The zinc electrode produced in the foregoing manner was combined with a publicly known sintered nickel electrode to produce nickel - zinc storage battery (A). A cross section of this storage battery is illustrated in Fig. 1. In this Figure (1) represents the zinc electrode, (2) represents the nickel electrode, (3) represents the separator, (4) represents the storage liquid layer, (5) represents the battery casing, (6) represents the battery casing lid, and (7) and (8) represent the positive and negative electrodes.

The specific percentages for the X% by weight zinc oxide powder, and Y% by weight cadmium oxide and Z% by weight tin oxide as additives in test batteries (a) through (h) are illustrated in Chart 1 hereunder. In addition, Chart 1 also contains a comparison example with only 5% by weight tin oxide added thereto as an additive.

Chart 1

Test Battery	a	b	c	d	e	f	g	h	Comparison Battery (i)
X	84	83	80	77	75	72	70	65	80
Y + Z	1	2	5	8	10	13	15	20	Y = 5, Z = 0

Five each of test batteries (a) through (h) and comparison battery (i) were prepared, and each battery underwent cyclical testing, with the average values attained

therein listed in Fig. 2. In this Figure, the horizontal axis is the total content by weight of the cadmium oxide and tin oxide additives, while the vertical axis represents the number of cycles. As clearly shown in Fig. 2, test batteries (a) through (h), which all contained cadmium oxide and tin oxide as additives to the zinc electrode, outperformed the comparison battery (i) in cycle life. In particular, the cyclical characteristics were strong for test batteries (b) through (g), which contained between 2 and 15% cadmium oxide and tin oxide by weight. The various batteries in Chart 1 have a tin oxide and cadmium oxide compounding ratio of 4. The cycle conditions called for a 6 hour charge at 150 mA, and a discharge at 150 mA until the battery voltage fell to 10 V, at which point the discharge was halted. The cycle testing was suspended once the discharge capacity reached 50% the initial capacity.

Test batteries (a) through (h) each contain tin oxide at a compounding ratio of 4 to the cadmium oxide, test batteries (j) through (s) were prepared with the zinc oxide powder X% by weight in the zinc electrode set as 80% by weight, and the total content by weight of the cadmium oxide and tin oxide additives set as 5%, with the compounding ratios thereof varied as shown in Chart 2.

Chart 2

Test Battery	j	k	l	m	n	o	p	q	r	s
Y	4.9	4.5	4	3.3	3	2.5	1.7	1	0.8	0.5
Z	0.1	0.5	1	1.7	2	2.5	3.3	4	4.2	4.5
Y / Z	49	9	4	2	1.5	1	1/2	1/4	1/6	1/9

Five each of test batteries (j) through (s) were prepared, and each battery underwent cyclical testing (under the same cycle conditions as listed above), with the average values attained therein listed in Fig. 3. In this Figure the horizontal axis is the content by weight for the cadmium oxide and tin oxide additives (Y / Z), while the vertical axis represents the total number of cycles. As clearly shown in Fig. 3, cyclical characteristics improved at compounding ratios of between 9 to 1/6 times, but outside this range cyclical characteristics suffered.

This is thought to be due to the tin, which like cadmium has a greater oxidation reduction position than zinc, which causes the electro crystallized tin and electro crystallized cadmium to mutually form a tertiary structure with a stable porous skeletal structure at the time of charging. This structure not only works as an electrically conductive member, but is also thought to inhibit the movement of the surface of the cadmium on which the non-dynamic thin film is formed. It is thought that this effect does not occur when there are small amounts of tin, namely the compounding ratio is larger than 9. In addition, when there are large amounts of tin, namely a compounding ratio of less than 1/4, self discharging increases and the additive effect of cadmium decreases due to the reduction in its volume.

The foregoing test batteries employed cadmium and tin oxides, but may also employ hydroxides in place of said oxides.

As stated above, the present invention is a zinc electrode which has as its main components zinc and zinc oxide. Said zinc electrode has cadmium and tin oxides or hydroxides added thereto, and as such the effects of these additives enhance the cyclical characteristics of an alkaline - zinc storage battery employing the same over the cyclical characteristics of the prior art comparison example. The zinc electrode of the present invention has an extremely high industrial value.

4. Brief Description of Drawings

Fig. 1 is a cross sectional view of an alkaline - zinc storage battery under the present invention. Fig. 2 is a comparison graph illustrating the cyclical characteristics in alkaline - zinc storage batteries with varying total weight % content of cadmium oxide and tin oxide. Fig. 3 is a comparison graph illustrating the cyclical characteristics in alkaline - zinc storage batteries with varying cadmium oxide and tin oxide mixture ratios.

(1) ... Zinc Electrode

Applicant: Sanyo Electric Co., Ltd.

Representative: Shizuo Sano, Patent Attorney [Seal]

Fig. 1

Fig. 2

Vertical axis: Number of Cycles

Horizontal axis: Total Content % by Weight of Additives

Fig. 3

Vertical axis: Number of Cycles

Horizontal axis: Mixture Ratio

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—176871

⑪ Int. Cl.³
H 01 M 4/42

識別記号

庁内整理番号
2117—5H

⑬ 公開 昭和58年(1983)10月17日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑭ アルカリ亜鉛蓄電池

⑮ 特 願 昭57—60146

⑯ 出 願 昭57(1982)4月9日

⑰ 発 明 者 古川修弘

守口市京阪本通2丁目18番地三
洋電機株式会社内

⑱ 発 明 者 村上修三

守口市京阪本通2丁目18番地三
洋電機株式会社内

⑲ 出 願 人 三洋電機株式会社

守口市京阪本通2丁目18番地

⑳ 代 理 人 弁理士 佐野静夫

明 細 書

1. 発明の名称 アルカリ亜鉛蓄電池

2. 特許請求の範囲

(1) 亜鉛及び酸化亜鉛を主成分とする亜鉛極であつて、カドミウム及び錫の酸化物又は水酸化物よりなる添加剤を2乃至15重量%含有する亜鉛極を備えたアルカリ亜鉛蓄電池。

(2) 錫の酸化物又は水酸化物に対するカドミウムの酸化物又は水酸化物の配合比を $\frac{1}{10}$ 乃至1.0にしたことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のアルカリ亜鉛蓄電池。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、ニッケル—亜鉛蓄電池、銀—亜鉛蓄電池などのように負極活物質として亜鉛を用いるアルカリ亜鉛蓄電池に関するものである。

負極活物質としての亜鉛は単位重量当りのエネルギー密度が大きく且安価である利点を有する反面、放電時に亜鉛がアルカリ電解液に溶出して亜鉛酸イオンとなり、充電時にその亜鉛酸イオンが亜鉛極表面に樹枝状或いは海綿状に電析するため、

充放電を繰返すと、電析亜鉛がセパレータを貫通して対極に接して内部短絡を惹起するためサイクル寿命が短い欠点がある。

このサイクル寿命を改善するため、各種の金属あるいは酸化物を活物質中あるいは電解液中に添加することが提案されている。その一つにカドミウムがある。カドミウムは水素過電圧が高く、且亜鉛の酸化還元電位より貴であるため、亜鉛の樹枝状結晶の発生を抑制するだけでなく、導電材として働くため、添加剤として有望である。

しかしながら長期にわたる充放電反応過程により、亜鉛活物質表面に不動態皮膜が形成され、放電反応が進行しなくなることがある。この不動態皮膜を詳細に調べたところ、この皮膜中に多量のカドミウムが存在していることがわかった。これは長期にわたる充放電反応の結果、カドミウムが反応に関与して徐々に亜鉛極表面に押出されると共に高密度化して電析されるため、電解液の内部拡散を抑え、亜鉛極表面での電解液の枯渇を招き、不動態皮膜の生長を助長しているためであると考え

えられる。

本発明はかかる点に鑑み発明されたものにして、亜鉛及び酸化亜鉛を主成分とする亜鉛極であつて、カドミウムの酸化物又は水酸化物に加えて錫の酸化物又は水酸化物を添加することにより、添加剤としてのカドミウムの欠点を少なくし、且亜鉛極における添加剤の最適割合を見出し、アルカリ亜鉛蓄電池のサイクル寿命を長くせんとするものである。

そこで本発明者は次の態様で多数の試作電池(7)乃至(7)を作成した。即ち、

酸化亜鉛粉末X重量%、亜鉛粉末10重量%、添加剤として酸化カドミウムY重量%及び酸化錫Z重量%、結着剤としてフッ素樹脂粉末5重量%よりなる混合粉末に水を加え、混練した後、ローラによりシート状にしたものを、銅等よりなる集電体の両面に付着し、加圧成型し乾燥して亜鉛極を作成する。

このように作成した亜鉛極と公知の焼結式ニッケル極とを組合せてニッケル-亜鉛蓄電池(1)を組

る。第2図から明らかな如く、亜鉛極の添加剤として酸化カドミウムに加えて酸化錫を添加した試作電池(7)乃至(7)はいずれも比較電池(1)のサイクル特性よりも向上している。特に酸化カドミウムと酸化錫の総量として2乃至15重量%の試作電池(1)乃至(1)のサイクル特性がよい。尚第1表の各試作電池は、酸化錫に対する酸化カドミウムの配合比を4としたものである。またサイクル条件は、150mAで6時間充電した後、150mAで放電し電池電圧が1.0Vに達する時点で放電を停止し、放電容量が初期容量の50%になる時点でサイクルテストを停止した。

試作電池(7)乃至(7)は、いずれも配化錫に対する酸化カドミウムの配合比を4にしたものであるが、亜鉛極における酸化亜鉛粉末X=80重量%とし、添加剤としての酸化カドミウムと酸化錫の総重量%を5%とし、その配合比を第2表に示す如く変えた場合の試作電池(7)乃至(7)を作成した。

立てた。この蓄電池の断面図を第1図に示す。この図面において、(1)は亜鉛極、(2)はニッケル極、(3)はセパレータ、(4)は保液層、(5)は電槽、(6)は電槽蓋、(7)(8)は正負極端子である。

而して酸化亜鉛粉末X重量%、添加剤としての酸化カドミウムY重量%及び酸化錫Z重量%の総量の具体的割合を、試作電池(7)乃至(7)毎に第1表に示す値にした。また第1表には添加剤として酸化錫5重量%のみ添加した比較電池をも示す。

第1表

試作電池	ア	イ	ウ	エ	オ	カ	キ	ク	比較電池(1)
X	84	83	80	77	75	72	70	65	80
Y+Z	1	2	5	8	10	13	15	20	Y=5 Z=0

これらの試作電池(7)乃至(7)及び比較電池(1)を夫々5個ずつ作成し、各電池のサイクル特性を実験し、各電池の平均値を第2図に示す。この図面において、横軸は添加剤である酸化カドミウム及び酸化錫の総重量%であり、縦軸はサイクル数である。

第2表

試作電池	ケ	コ	サ	レ	ス	セ	ソ	タ	チ	ツ
Y	4.9	4.5	4	3.3	3	2.5	1.7	1	0.8	0.5
Z	0.1	0.5	1	1.7	2	2.5	3.3	4	4.2	4.5
Y/Z	49	9	4	2	1.5	1	1/2	1/4	1/6	1/9

これらの試作電池(7)乃至(7)を夫々5個ずつ作成し、各電池のサイクル特性(サイクル条件は前述と同じ)を実験し、その各電池の平均値を第3図に示す。この図面において横軸は酸化錫の重量%に対する酸化カドミウムの重量%の配合比(Y/Z)を示し、縦軸はサイクル数を示す。この図面から明らかなように配合比が9倍から1/6倍迄の配合比でサイクル特性の向上が見られるが、この範囲を外ざれると、サイクル特性が好ましくない。

この理由を考察すると、錫はカドミウムと同様に亜鉛よりも酸化還元電位が貴であるため、充電時に電析した錫が同じく電析したカドミウムと共存するところで互いに絡まった様な三次元的網目

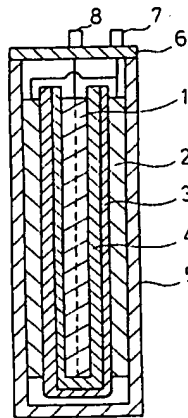
構造をとり安定した多孔状骨格を形成し、導電材として働くだけでなく、不動態皮膜形成を助長するカドミウムの表面移動を抑制していると考えられる。錫が少量即ち配合比が9より大きいと、これらの効果が得られないと考えられる。また錫が多量即ち配合比が1/4より小さいと、自己放電が増大すると共にカドミウムの添加量の減少によりカドミウムの添加効果が十分に発揮していないためと考えられる。

尚以上の試作電池では、カドミウムと錫の酸化物を用いたが酸化物に代って水酸化物を用いても同じである。

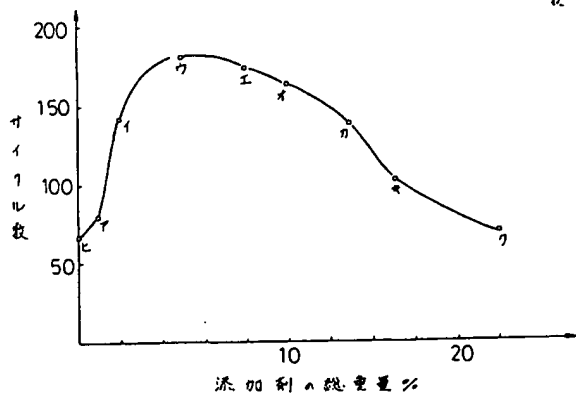
以上の如く本発明は、亜鉛及び酸化亜鉛を主成分とする亜鉛極であつて、カドミウムと錫の酸化物又は水酸化物よりなる添加剤を2乃至15重量%含有する亜鉛極を備えるものであるから、添加剤の添加効果を高め、アルカリ亜鉛蓄電池のサイクル特性を従来の比較電池に比し向上することができ、その工業的価値大なるものである。

4. 図面の簡単な説明

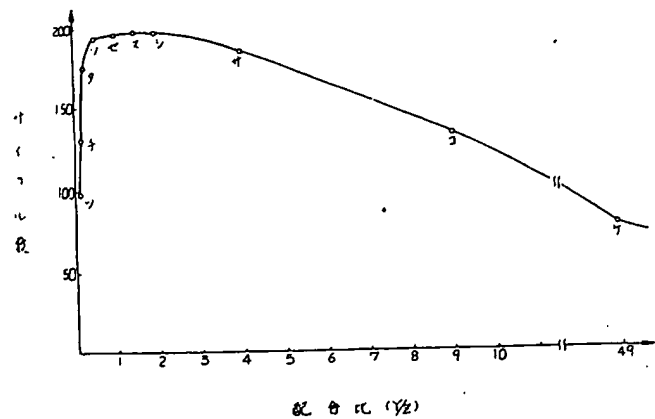
第1図



第2図



第3図



第1図は本発明によるアルカリ亜鉛蓄電池の断面図、第2図は亜鉛極における酸化カドミウム及び酸化錫の総重量%を変えた場合のアルカリ亜鉛蓄電池のサイクル特性比較図、第3図は酸化カドミウムと酸化錫の配合比を異にする場合のアルカリ亜鉛蓄電池のサイクル特性比較図である。

(1)…亜鉛極。

出願人 三洋電機株式会社

代理人 弁理士 佐野 勝 夫

